Beitrag zur Kenntniss

der

Malonsäure.

Zur Erlangung der Doctorwürde

genehmigte

Inaugural-Dissertation

von

Carl Osterland.

BERLIN 1874.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Marienstr. 10.

Beitrag zur Kenntniss

der

Malignität.

Zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegte

Inaugural-Dissertation

von

Carl Osterland.

Seinem lieben Oheim

dem

Herrn F. Osterland

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0178

Die zu meinen Versuchen angewandte Malonsäure habe ich nach dem Verfahren von Kolbe und Müller dargestellt. Ein Theil Monochloressigsäureäthyläther wurde mit zwei Theilen Cyankalium und vier Theilen Wasser in einem geräumigen Kolben mit aufrecht stehendem Kühler so lange digerirt, bis keine Oelschicht mehr auf der Oberfläche der Flüssigkeit zu sehen und der penetrante Geruch des Chloressigäthers verschwunden war. Die Reaktion verläuft regelmässig und ist, einmal eingetreten, sehr heftig, so dass man genöthigt ist, die Hitze zu mässigen und sehr stark zu kühlen, um Verluste zu vermeiden. Dabei entweichen grosse Mengen von Blausäure.

Alsbald, nachdem die Reaktion aufgehört hatte und der Prozess zu Ende war, wurde mit Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade so schnell als möglich, am besten in mehreren getheilten Portionen, zur Trockne verdampft. Die resultirende schwarzbraune Masse wurde alsdann noch mit starker Salzsäure behandelt, mit vielem Aether geschüttelt und dadurch die Cyanessigsäure ausgezogen.

Diese so gewonnene rohe Cyanessigsäure wurde zur Vertreibung der etwa gelösten Salzsäure einige Zeit

auf dem Wasserbade einer Temperatur von 100° ausgesetzt und sodann mit starker Kalilauge verseift. Am besten gelingt die Operation, wenn man in eine nicht zu kleine Porzellanschale ein Stück festes Kaliumhydroxyd bringt, dasselbe mit wenig Wasser übergiesst und mit ungefähr der Hälfte der zur vollkommenen Sättigung nothwendigen Menge Cyanessigsäure versetzt. Nach einiger Zeit, beim Erwärmen sogleich, tritt eine kräftige Ammoniakentwickelung ein.

Nachdem die Entwickelung von Ammoniak aufgehört hat, wird mit Wasser verdünnt und zur Vertreibung des Ammoniaks so lange unter öfterem Zusatz von frischem Wasser gekocht, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist.

Aus der mit Essigsäure neutralisirten Lösung von malonsaurem Kali wurde durch Bleiacetat das Bleisalz der Malonsäure gefällt, abfiltrirt und getrocknet. Der gewogene Niederschlag wurde in heissem Wasser suspendirt und durch eine berechnete Menge Schwefelsäure, welche ebenfalls bis zum Sieden erhitzt war, die Malonsäure in Freiheit gesetzt. Das gebildete unlösliche Bleisulfat wurde durch Filtration von der sich in Lösung befindenden Malonsäure getrennt und das Filtrat mit Silbernitrat versetzt, um das fast unlösliche Silbersalz der Malonsäure darzustellen, da ich zu meinen Versuchen die freie Säure nicht nöthig hatte. Das so erhaltene Silbersalz besteht aus einem grauweissen Pulver, welches, da es keine höhere Temperatur vertragen kann, auf einem porösen Teller getrocknet werden musste.

Franchimont[1]) hat bei der Darstellung der Malonsäure nur schlechte Resultate erhalten und daraus den Schluss gezogen, der richtige Weg zur Darstellung der Malonsäure sei noch nicht gefunden. Nach den von mir gemachten Erfahrungen bin ich gezwungen, mich diesem wohlberechtigten Schlusse vollständig anzuschliessen, da ich auch bei den sorgfältigsten Operationen, im Vergleich zum verbrauchten Material von Monochloressigsäureäthyläther, stets nur sehr minimale Quantitäten von Malonsäure erhalten habe.

Um aus dem Silbersalz der Malonsäure zum Methyläther zu gelangen, habe ich äquivalente Mengen von diesem Salz mit Jodmethyl im verschlossenen Rohr bei 100° längere Zeit digerirt. Der Prozess verläuft schnell und regelmässig nach der gewünschten Richtung, zwei bis drei Stunden genügten zur vollständigen gegenseitigen Umsetzung:

$$C_3 H_2 O_4 Ag_2 + 2 CH_3 J = 2 AgJ + C_3 H_2 O_4 (CH_3)_2.$$

Der gebildete Malonsäuremethyläther wurde durch Schütteln mit gewöhnlichem Aether von dem Jodsilber getrennt und auf diese Weise rein erhalten. Eine ein-, höchstens zweimalige fraktionirte Destillation genügte vollständig, um ihn in einem für die Analyse brauchbaren Zustande zu erhalten.

Der Malonsäuremethyläther ist nicht, wie man nach Analogie seiner homologen Methyläther, der Oxalsäure und auch der Bernsteinsäure, zu erwarten berechtigt

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 7. 216.

wäre, eine feste Substanz, sondern eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, ätherartigem Geschmack und Geruch. Der Siedepunkt wurde zu 175—180° gefunden. Bei einem Versuche, denselben in die feste Form überzuführen durch Erkaltenlassen in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz, wobei eine Temperatur von — 14° erreicht wurde, konnte derselbe nur als eine etwas dickflüssige, ölige Masse erhalten werden. In Wasser löst er sich so gut wie gar nicht, theilt aber demselben Geruch und Geschmack mit, während er sich in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mit der grössten Leichtigkeit löst. Wird der Malonsäuremethyläther mit Wasser längere Zeit in Berührung gelassen, so zersetzt er sich langsam unter Rückbildung von Malonsäure und Methylalkohol.

Das specifische Gewicht des Methyläthers der Malonsäure wurde bei einer Temperatur von 22° genommen und zu 1,135 gefunden. Eine Bestimmung der Dampfdichte wurde in Anilindampf mit Hülfe des Hofmann'schen Apparates ausgeführt und zu 66,79 gefunden, während die Theorie nur 66 verlangt. Nichtsdestoweniger sind die Zahlen hinreichend übereinstimmend, um als Beleg für die Reinheit des neuen Aethers dienen zu können.

Die Analyse gab vollständig befriedigende Resultate, um die Zusammensetzung des Malonsäuremethyläthers ausser allem Zweifel zu setzen.

0,3106 Grm. Substanz lieferten bei einer Verbrennung mit Bleichromat 0,1754 Grm. Wasser und

0,5186 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,0195 Grm. Wasserstoff und 0,1414 Grm. Kohlenstoff. In Procenten ausgedrückt und mit der Theorie verglichen:

	Theorie.	Versuch.
C	45,75	45,53
H	6,06	6,27.

Malonamid.

Aus dem Methyläther der Malonsäure wurde das Malonamid ganz einfach durch Schütteln mit wässrigem Ammoniak gewonnen. Der Aether löste sich sehr bald auf und wurde, nachdem dies geschehen, auf dem Wasserbade verdampft, bis kleine Krystalle an der Oberfläche sich auszuscheiden anfingen. Nach dem Erkalten war die ganze Masse zu einem kompakten Krystallkuchen erstarrt, welcher mit Alkohol etwas gewaschen wurde, um den etwa nicht in Malonamid übergeführten Aether zu entfernen. Alsdann wurden die Krystalle in heissem Alkohol gelöst und aus demselben, je nach den Umständen, mehrere Male umkrystallisirt. Gewöhnlich genügte eine einmalige, höchstens zweimalige Krystallisation, um dasselbe in einem für die Analyse fertigen Zustande zu erhalten.

Die Bildung eines Amides aus einem Säureäther erklärt sich dadurch, dass der betreffende Alkohol unter der Einwirkung von Ammoniak zurückgebildet wird und das ihm dazu noch fehlende Wasserstoffatom aus dem NH_3 entnimmt, wodurch die Ammoniakgruppe (NH_3) in die Amidogruppe (NH_2) übergeführt wird,

welche letztere sich an die mit dem NH_3 in Berührung sich befindende Säure lagert:

$$\begin{array}{l} COOCH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOCH_3 \end{array} + 2\,NH_3 = \begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CONH_2. \end{array} + 2\,CH_3\,OH$$

Die Eigenschaften des Malonamides sind ähnlich denen seiner homologen Amide. Es ist in kaltem Wasser weniger löslich als in heissem, jedoch ist auch die Löslichkeit desselben in kaltem Wasser nicht unbedeutend. In Alkohol ist es nicht so leicht löslich als in Wasser, und in kaltem Alkohol fast ganz unlöslich. Es ist demnach der Alkohol ein sehr gutes Mittel, das Malonamid umzukrystallisiren behufs der Reinigung. Man erhält es daraus in prachtvollen, nadelförmigen Krystallen von weiss schimmerndem Glanze, welche bei 100° kein Wasser verlieren und sich noch nicht zersetzen. Bei 168—169° schmelzen die Krystalle zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit, welche sich bei einer etwas höheren Temperatur dunkel färbt, zum Zeichen der angehenden Zersetzung. Bis 200° und darüber erhitzt, zerfällt das Malonamid unter Entwickelung von Ammoniak in Imid. In absolutem Alkohol ist das Malonamid fast vollständig unlöslich, und auch Aether löst nicht die geringste Spur davon auf.

Um die Identität des Körpers festzustellen, wurden zwei Analysen ausgeführt:

I. 0,2638 Grm. Substanz lieferten 63,6 Volumina

Stickstoff. Der Barometerstand war bei der Beobachtung des Volumens 758,5 Millimeter und das Thermometer zeigte genau auf 20°. Nach diesen Angaben berechnet sich der Stickstoff nach der Formel:

$$\text{pCt. N} = \frac{0{,}16534\,(B - f)\,V}{(1 + 0{,}003665\,t)\,G}$$

zu 27,55, während der Theorie nach nur 27,45 verlangt werden.

B = Barometerstand.
f = Tension des Wasserdampfes.
V = das beobachtete Volumen.
t = Temperatur.
G = Gewicht der angewandten Substanz in Milligrammen.

II. 0,314 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,4098 Grm. Kohlensäure und 0,1743 Grm. Wasser, entsprechend 0,1117 Grm. Kohlenstoff und 0,0194 Wasserstoff. In Procenten berechnet und mit der Theorie verglichen:

	Theorie.	Versuch.
C	35,29	35,06
H	5,88	6,17.

Malonaminsäure.

Die Malonaminsäure wurde aus dem Malonamid auf dieselbe Weise erhalten, wie Toussaint[1]) die Oxamin-

[1]) Ann. d. Ch. u. Pharm. 120, p. 273.

säure aus dem Oxamid dargestellt hat. Malonamid wurde mit vielem Wasser in eine geräumige Porzellanschale gethan und alsdann anhaltend gekocht unter öfterem Zusatz von Ammoniak; letzteres muss stets im Ueberschuss vorhanden sein, weshalb es nöthig ist, die Operation sorgfältig zu überwachen. Das Ende der Reaktion kann man hierbei nicht wie bei der Oxaminsäure bestimmen, da sowohl das Malonamid als auch das entstandene malonaminsaure Ammoniak mit ziemlicher Leichtigkeit in Wasser löslich sind und sich also keine Krystalle von letzterem, wie bei der Bereitung der Oxaminsäure, ausscheiden. Um sicher zu sein, dass alles Malonamid umgewandelt sei, kochte ich dasselbe heftig vier bis sechs Stunden, bekam in der That die gewünschte Malonaminsäure, aber nicht in genügender Menge. Die Ausbeute war niemals eine gute zu nennen.

Die Malonaminsäure lässt sich vom Malonamid ableiten. Sie enthält eine Ammoniakgruppe (NH_3) weniger als das Malonamid, dafür aber eine Hydroxylgruppe mehr als dasselbe. Im Malonamid sind beide Carboxylgruppen amidirt, während bei der Malonaminsäure dies nur in einer Gruppe der Fall ist:

$$\begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH. \end{array} + NH_3$$

Die Aminsäure hat sich folglich gebildet aus dem Malonamid durch einfachen Austausch der Gruppen

NH_2 und OH. Indem Wasser einwirkt, tritt aus dem Amid NH_2 aus, bemächtigt sich eines H vom Wasser (H_2O), während der Rest des Wassers, die Hydroxylgruppe, wieder eintritt in den Kern der Säure und so die Malonaminsäure bildet. Das überschüssig zugesetzte Ammoniak bewirkt nur die Einleitung des Prozesses und den Austausch der beiden Gruppen; selber tritt es nicht mit in Aktion, da die entwickelte Menge Ammoniak schon vollständig hinreicht, um das Ammoniumsalz der Malonaminsäure zu hilden:

$$\begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COONH_4. \end{array}$$

Ammoniak wirkt hierbei wie ein schwaches Alkali. Mit Alkali selbst den Versuch zu machen, ist unrathsam, wenigstens habe ich die Erfahrung gemacht, dass die Reaktion damit noch unregelmässiger verläuft, als mit Ammoniak, und man fast nichts erhält, als malonsaures Kali, auch wenn man die Menge Kali, welche nöthig ist, um das Malonamid zur Hälfte zu sättigen, noch so genau abwägt.

Aus dem auf diese Weise dargestellten Ammoniumsalz der Malonaminsäure wurde das Barytsalz dargestellt. Zu diesem Behufe wurden äquivalente Mengen von Bariumhydroxyd hinzugesetzt und alsbald auf freiem Feuer lebhaft gekocht, um das in Freiheit gesetzte Ammoniak zu verjagen. Nachdem die Lösung

nicht mehr den Geruch nach Ammoniak zeigte, wurde Kohlensäure hindurchgeleitet, um das etwa im Ueberschuss hinzugesetzte Bariumhydroxyd zu entfernen. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und alsdann noch einmal gekocht. Schied sich jetzt noch etwas aus (kohlensaurer Baryt, welcher in kohlensäurehaltigem Wasser etwas löslich ist), so wurde wiederum filtrirt, und hierauf erst das Bariumsalz der Malonaminsäure durch Alkohol gefällt.

Das Fällen mit Alkohol geschah in der Weise, dass zuerst nur so viel hinzugesetzt wurde, bis eine kleine Trübung entstand, welche abfiltrirt wurde. Alsdann wurde wieder von Neuem Alkohol zugesetzt, bis zuletzt nichts mehr niederfiel. Die ersten Niederschläge bestanden aus nichts als aus malonsaurem Baryt, während das zuletzt gefällte fast reines malonaminsaures Barium war. Es ist mir jedoch bei der nur geringen Menge Material, das ich besass, nicht gelungen, das Salz rein darzustellen. Verschiedentlich angestellte Analysen ergaben stets 2—4% Ba zu viel und 1,5—3% Stickstoff zu wenig, woraus sich schliessen lässt, dass noch malonsaurer Baryt sich dabei befand. Nach längerer Zeit, nach ungefähr 6—8 Tagen, krystallisirte aus der mit Alkohol von malonaminsaurem Baryt befreiten Lösung noch etwas heraus in prachtvollen Krystallen, die reiner malonaminsaurer Baryt zu sein schienen, aber noch nicht haben untersucht werden können, da sie in zu minimaler Menge erhalten wurden.

Methylaminsäureäther der Malonsäure.

Um zu dem Methyläther der Malonaminsäure zu gelangen, wurde eine alkoholische Lösung von Ammoniak mit dem Methyläther der Malonsäre zusammengeschüttelt. Ich erwartete, dass unter dem Einflusse von alkoholischem Ammoniak sich der Malonsäuremethyläther nur an einer Carboxylgruppe zersetzen würde unter Rückbildung von Alkohol:

$$\begin{array}{l} COOCH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOCH_3 \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOCH_3. \end{array} + CH_3\,OH$$

Die Reaktion blieb aber wider Erwarten nicht bei dem vermutheten einmaligen Austausch stehen, sondern es wurden beide Carboxylgruppen angegriffen und so wiederum das Malonamid gebildet.

0,2822 Grm. Substanz lieferten 0,6866 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0670 Grm. Stickstoff. In Procenten berechnet erhält man daraus 27,38% Stickstoff, während das Malonamid 27,45% verlangt. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass ich reines Malonamid erhalten hatte.

Malonimid.

Das Malonimid erhielt ich durch Erhitzen von Malonamid. Letzteres wurde in einem kleinen Kolben, welcher mit einem weiten Rohr verbunden war, längere Zeit in einem Oelbade einer Temperatur von etwas

über 200° ausgesetzt. Die Temperatur wurde ganz langsam bis zur angegebenen Höhe gesteigert, da sich sonst das Malonamid in anderer Weise zu zersetzen schien. Ich erhielt leider eine nur sehr kleine Menge von einer krystallinischen Substanz, welche näher zu untersuchen ich nicht im Stande war, da ich nicht Malonamid genug besass, um grössere Mengen von Imid darzustellen. Die Krystallform war eine rhomboëdrische, das Malonamid krystallisirt in Nadeln.

Hier war ich gezwungen, die interessanten Untersuchungen über Malonsäure abzubrechen, da es mir an Material zur weiteren Fortsetzung der Arbeit fehlte, welch letzteres zu beschaffen immerhin einen grösseren Zeitabschnitt in Anspruch genommen hätte.

Schliesslich ergreife ich an diesem Orte mit Freuden die Gelegenheit, um meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. A. W. Hofmann meinen aufrichtigsten Dank abzustatten für das Interesse, welches er mir bei meiner Ausbildung in so reichlichem Maasse schenkte, als auch noch ganz besonders für die freundliche Unterstützung mit Rath und That, welche er mir bei vorliegender Arbeit zufliessen liess.